

PAT-NO: JP357101359A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57101359 A
TITLE: IMPROVEMENT OF ZINC-BROMINE BATTERY

PUBN-DATE: June 23, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**
AWANO, TOSHIMASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME **COUNTRY**
MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD N/A

APPL-NO: JP55175899

APPL-DATE: December 15, 1980

INT-CL (IPC): H01M012/08

US-CL-CURRENT: 429/199

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent effectively deposition of dendrite to obtain a zinc-bromine battery excellent in a battery efficiency by adding a trace amount of a brightener for zinc plating as a dendrite inhibitor to an electrolyte in the cathode side.

CONSTITUTION: An ion exchange membrane 4 for partitioning an electrolyte bath is provided on the center of said electrolyte bath 1, and an anode 5 in the one side and a cathode in the other side are placed. An anode electrolyte ($\text{ZnBr}_2\text{-Br}_2$)₂ is supplied to the circumference of the anode 5 from an anode solution storing tank 9 by means of a pump 11, and a cathode electrolyte (ZnBr_2)₃ to the circumference of a cathode 6 from a cathode electrolyte storing tank 10 by means of a pump 12. Into the cathode electrolyte 3, a brightener for zinc plating is added as a dendrite inhibitor in an amount of, e.g., 0.15~1.5ml/l.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—101359

⑮ Int. Cl.³
H 01 M 12/08

識別記号

庁内整理番号
7268—5H

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 亜鉛—臭素電池の改良

東京都品川区平塚 2—4—2

⑯ 特 願 昭55—175899

⑰ 出 願 人 株式会社明電舎

⑱ 出 願 昭55(1980)12月15日

東京都品川区大崎 2 丁目 1 番 17 号

⑲ 発 明 者 栗野俊正

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤正年 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

亜鉛—臭素電池の改良

2. 特許請求の範囲

- (1) デンドライト抑制剤として亜鉛メッキ光沢剤を用い、これを陰極側電解液に微量添加したことを特徴とする亜鉛—臭素電池の改良。
- (2) 亜鉛メッキ光沢剤として、上村工業 K K 製商品名アサヒジンコールを用いた特許請求の範囲第 1 項記載の亜鉛—臭素電池の改良。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、亜鉛—臭素電池の改良に関するものである。更に詳しくは、亜鉛—臭素電池において、その陰極側に析出する亜鉛デンドライト(樹枝状晶)を防止できるようにした亜鉛—臭素電池に関するものである。

亜鉛—臭素電池においては、充電時に亜鉛電着表面は平滑にならず、大小のデンドライトが析出する。これはやがて大きく成長し、隔膜の破損や電解液の循環等に悪影響を与えるとともに、機械

的にも弱いため陰極から離脱しやすく、電池効率を低下させるおそれがある。それ故に、デンドライト析出防止のための対策、例えばデンドライト抑制剤の添加が必要となる。

ここにおいて、本発明は陰極側に析出する亜鉛デンドライトを防止するために、デンドライト抑制剤を添加するようにしたものである。

本発明は、デンドライト抑制剤として、特に亜鉛メッキ光沢剤を用い、これを陰極側電解液に微量添加するようにしたものである。ここで、亜鉛メッキ光沢剤としては、例えば上村工業 K K 製の商品名アサヒジンコールが用いられる。添加量等の各種条件は以下の通りである。

添加量：{アサヒジンコール ST-L(上村工業製) 3~30 ml
アサヒジンコール AL(上村工業製) 0.15~1.5 ml/L
ZnBr₂ 3MOL

充電電流密度：10~60 mA/cm²

充電深度：100%

電解液 pH：1~4、特に pH 2~3 で効果大

図は本発明が適用される亜鉛—臭素電池の一例

を示す構成図である。ここでは充電時の状態を示す。電解槽 1 は、その中央にこの電解槽を仕切るイオン交換膜 4 を有しており、一方の側に陽極 5 が、他方の側に陰極 6 がそれぞれ配置されている。陽極 5 の周囲には、陽極液貯蔵槽 9 からポンプ 11 によつて陽極電解液 ($\text{ZnBr}_2 - \text{Br}_2$) 2 が供給され、また陰極 6 の周囲には、陰極液貯蔵槽 10 からポンプ 12 によつて陰極電解液 (ZnBr_2) 3 が供給されている。陰極電解液 3 の中には、前記した条件で、デンドライト抑制剤として亜鉛メッキ光沢剤 (アサヒジンコール) が添加されている。

このような電池においては、電極表面に析出するデンドライトを効果的に防止することができ、また、良好な電着を示し十分に使用が可能であつた。また、この場合、デンドライトは皆無ではないが、その形状は樹枝状ではなく、こぶ状になるために機械的強度は十分あつて、電極からの離脱という問題はない。更に、添加剤は液状であつて、その取扱いが容易であるとともに、電解液の pH コントロールも比較的容易である。

(3)

第 1 表

電流密度 (mA/cm)	ST-L 添加量 (mL/L)						
	0	1.5	3	10	20	30	40
10	A	B	C	C	C	C	C
30	A	B	C	C	C	C	C
40	A	B	B	C	C	C	D
50	A	A	B	B	C	C	D
60	A	A	B	B	B	B	D

第 2 表

電流密度 (mA/cm)	A-L 添加量 (mL/L)					
	0	0.1	0.15	0.5	1.5	2.0
10	A	B	C	C	C	C
30	A	B	C	C	C	C
40	A	A	B	C	C	D
50	A	A	B	B	B	D
60	A	A	B	B	B	D

参考写真において、(A)はデンドライトが析出し

(5)

なお、上記の説明では、デンドライト抑制剤としての亜鉛メッキ光沢剤を上村工業 K K 製アサヒジンコール ST-L と、アサヒジンコール A-L の 2 液を混合して添加した場合を例示したが、それぞれを単独で使用してもよい。また、上記の商品名以外の亜鉛メッキ光沢剤を使用することも可能である。

第 1 表および第 2 表は亜鉛メッキ光沢剤として上村工業製商品名アサヒジンコール ST-L とアサヒジンコール A-L を用い、その添加量と電流密度を変えた場合のデンドライト析出状態を示す実験結果の一例を示したものであり、参考写真 (A), (B), (C), (D) は、それぞれ第 1 表、第 2 表で表示した符号に対応するデンドライト析出状態を示す電極表面写真である。

(4)

ており、(B)は電極端部にデンドライトが析出しているが樹枝状を形成せず、剥離しにくい状態となつている。(C)は平滑で Zn 析出、(D)は縞状に Zn が析出している。この状態では電極間が小さい場合には、電解液の流れを乱し問題がある。

これらの実験結果から、アサヒジンコール ST-L の場合、添加量は 3 ~ 30 mL/L、アサヒジンコール A-L の場合、添加量は 0.15 ~ 1.5 mL/L で、いずれも充電電流は 10 ~ 60 mA/cm (第 1 表、第 2 表でいずれも符号 B, C の範囲) で、pH 1 ~ 4 が最も適当であることがわかつた。pH 4 以上になると、異常電着 (苔状) を起して電極から剥離しやすく、pH 1 以下では、化学的反応により電着した Zn が自然溶解を起すことが認められた。

以上説明したように、本発明は、デンドライト抑制剤として何が最も適するか、各種分野に亘つて数多くの溶液、粉末等について実験を重ねた結果、亜鉛メッキ光沢剤、特にアサヒジンコールが適することを見いだしたものであつて、本発明によれば、効果的にデンドライト析出を防止すると

(6)

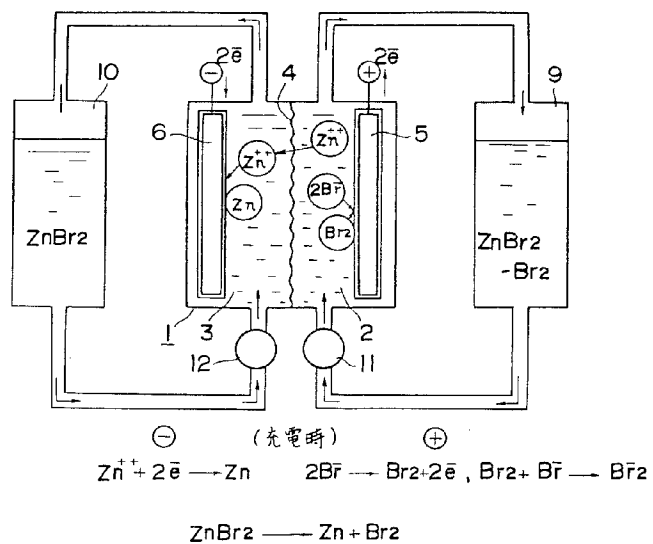
とのできる電池効率のよい亜鉛-臭素電池を実現することができる。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明が適用される亜鉛-臭素電池の一例を示す構成図である。

1…電解槽、2…陽極電解液、3…陰極電解液、
4…イオン交換膜、5…陽極、6…陰極。

代理人 弁理士 佐藤正年



(7)